

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)

| | |
|---|---|
| Date of mailing: 25 January 2001 (25.01.01) | To: Commissioner US Department of Commerce United States Patent and Trademark Office, PCT 2011 South Clark Place Room CP2/5C24 Arlington, VA 22202 ETATS-UNIS D'AMERIQUE in its capacity as elected Office |
| International application No.: PCT/EP00/06276 | Applicant's or agent's file reference: LEA33871-WO |
| International filing date: 04 July 2000 (04.07.00) | Priority date: 15 July 1999 (15.07.99) |
| Applicant: GESING, Ernst, Rudolf, F. et al | |

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

14 November 2000 (14.11.00)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

| | |
|---|---|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35 | Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38 |
|---|---|

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

| | | |
|---|---|--|
| Applicant's or agent's file reference LEA33871-WO | FOR FURTHER ACTION | SeeNotificationofTransmittalofInternational Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) |
| International application No. PCT/EP00/06276 | International filing date (day/month/year) 04 July 2000 (04.07.00) | Priority date (day/month/year) 15 July 1999 (15.07.99) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07D 409/12, A01N 43/653, C07D 409/12, 333/00 | | |
| Applicant | BAYER AKTIENGESELLSCHAFT | |

| |
|---|
| 1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36. |
| 2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet. |
| <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets. |
| 3. This report contains indications relating to the following items: |
| I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report |
| II <input type="checkbox"/> Priority |
| III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability |
| IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention |
| V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement |
| VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited |
| VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application |
| VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application |

| | |
|---|---|
| Date of submission of the demand 14 November 2000 (14.11.00) | Date of completion of this report 25 April 2001 (25.04.2001) |
| Name and mailing address of the IPEA/EP | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/06276

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

 the international application as originally filed the description:

pages 1-44, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the claims:

pages 1-10, as originally filed

pages _____, as amended (together with any statement under Article 19)

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the drawings:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the sequence listing part of the description:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

 the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

 contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4. The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages _____ the claims, Nos. _____ the drawings, sheets/fig _____5. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK 11/2010

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/06276

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

| | | | |
|-------------------------------|--------|---------------|-----|
| Novelty (N) | Claims | 1 - 5, 8 - 10 | YES |
| | Claims | 6, 7 | NO |
| Inventive step (IS) | Claims | | YES |
| | Claims | 1 - 10 | NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1 - 10 | YES |
| | Claims | | NO |

2. Citations and explanations

1. Prior art documents

Reference is made to the following documents. The same document numbering will be used in the further proceedings:

D1: EP-A-0 482 349 (BASG AG) 29 April 1992
(1992-04-29)

D2: WO-A-97/03980 (BAYER AG; MUELLER KLAUS HELMUT (DE); KIRSTEN ROLF (DE); KLUTH JOAC) 6 February 1997 (1997-02-06)

D3: WO-A-98/24787 (DREWES MARK WILHELM; GESING ERNST RUDOLF F (DE); KLUTH JOACHIM (DE)) 11 June 1998 (1998-06-11), cited in the application

D4: WO-A-97/16449 (BAYER AG; MUELLER KLAUS HELMUT (DE); DREWES MARK WILHELM (DE); FIN) 9 May 1997 (1997-05-09), cited in the application

D5: EP-A-0 341 489 (BAYER AG) 15 November 1989 (1989-11-15), cited in the application

D6: WO-A-98/07721 (DREWES MARK WILHELM; GESING ERNST RUDOLF F (DE); SANTEL HANS JOACH) 26 February 1998 (1998-02-26)

D7: EP-A-0 534 266 (BAYER AG) 31 May 1993 (1993-05-31), cited in the application

THIS PAGE BLANK (USPTO)

D1 to D7 disclose sulphonamides having a herbicidal effect.

2. Novelty (PCT Article 33(2))

When R^2 [SPEC0663] is alkoxy carbonyl the compounds in the current **Claim 1** (and dependent **Claims 2 to 4**) differ from the 3-thiophene sulphonamides disclosed in D4, D5 and D7 by the position of the ester group $COOR^1$ and the R^2 group on the thiophene ring structure.

All the other international search report citations show compounds having greater structural differences.

Considering the case in which R^2 = alkoxy carbonyl, the current Claim 1 can be regarded as a novel selection (based on the triazole and thiophene group) from the range in Claims 1 to 3 of D4. However, the same does not apply to the 3-thiophene sulphonamides in **Claims 6 and 7**. These intermediates are anticipated in a manner prejudicial to novelty by Claim 10 of D4. Therefore the case in which R^2 = alkoxy carbonyl is to be excluded here.

The subject matter (method, use and herbicides) of Claims 5 and 8 to 10 is not disclosed in prior art documents D1 to D7.

The present application does not meet the requirements of PCT Article 33(2) since Claims 6 and 7 are not novel.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3. Inventive step (PCT Article 33(3))

By disclosing compounds of formula (I) in **Claim 1**, the present application provides an obvious solution to the problem of preparing further herbicides having a thiensulphonyl amide structure.

Said structural differences from the compounds in the closest prior art, D4, which are active in the same way, presume a modification to the known structures which is obvious to a person skilled in the art. Thus, for example, Examples 1 in D4 and the present application show precisely the same substituents; they differ only in that the ester and methyl groups are interchanged. As is clear from the further documents D1 to D3 or D5 to D7, the most different substitution patterns on the thiophene ring lead to herbicidal products; hence products having a herbicidal effect could also be expected from simply interchanging two substituents.

Therefore the preparation of said compounds with no evidence of an unexpected effect cannot be regarded as inventive.

In view of the number of substituents for R^2 , it is also noted that the range in the current **Claims 1 to 3** covers compounds which cannot be said to be obvious variants of the tested examples indicated in the description (in the examples tested R^2 is restricted to given alkyl groups) and therefore do not necessarily solve the problem addressed by the present application.

DOSE BLANK (TEST)

Consequently Claim 1, its dependent Claims 2 to 4 and the further independent claims, Claims 5 to 10, which refer to the products in Claims 1 to 4 or are required for their preparation, do not meet the requirements of PCT Article 33(3).

Provided that comparative tests of compounds in the present application and the constitutional isomers in D4 in which R² and COOR¹ are interchanged (that is, e.g. Examples 1 in D4 and the present application with the same substituents COOMe and Me) are submitted, an inventive step could be recognized for the range indicated in Claim 4.

4. Industrial applicability (PCT Article 33(4))

Claims 1 to 10 of the present application have industrial applicability pursuant to PCT Article 33(4).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The expression "optionally substituted" in **Claim 1** and hence also in **Claims 6 and 7** gives rise to a lack of clarity in these claims and consequently contravenes PCT Article 6.

THIS PAGE IS
INTENTIONALLY
LEAVE BLANK

T 16
27 APR 2001

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS**

WIPO PCT

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

| | | |
|---|---|---|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts LEA33871-WO | WEITERES VORGEHEN | siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416) |
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06276 | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 04/07/2000 | Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 15/07/1999 |
| Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07D409/12 | | |
| Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT | | |

| |
|--|
| <p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.</p> |
| <p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts II <input type="checkbox"/> Priorität III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung |

| | |
|--|---|
| Datum der Einreichung des Antrags 14/11/2000 | Datum der Fertigstellung dieses Berichts 25.04.2001 |
| Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 | Bevollmächtigter Bediensteter Stroeter, T Tel. Nr. +49 89 2399 8088 |



THIS PAGE
12/10/09

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06276

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-44 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-10 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung, Seiten:
- Ansprüche, Nr.:
- Zeichnungen, Blatt:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06276

5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

| | |
|--------------------------------|---|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-5, 8-10 Nein: Ansprüche 6, 7 |
| Erfinderische Tätigkeit (ET) | Ja: Ansprüche Nein: Ansprüche 1-10 |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) | Ja: Ansprüche 1-10 Nein: Ansprüche |

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1 Dokumente zum Stand der Technik

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen. Die angegebene Numerierung der Dokumente wird auch im weiteren Verfahren beibehalten:

- D1: EP-A-0 482 349 (BASF AG) 29. April 1992 (1992-04-29)
- D2: WO 97 03980 A (BAYER AG ;MUELLER KLAUS HELMUT (DE); KIRSTEN ROLF (DE); KLUTH JOAC) 6. Februar 1997 (1997-02-06)
- D3: WO 98 24787 A (DREWES MARK WILHELM ;GESING ERNST RUDOLF F (DE); KLUTH JOACHIM (DE) 11. Juni 1998 (1998-06-11) in der Anmeldung erwähnt
- D4: WO 97 16449 A (BAYER AG ;MUELLER KLAUS HELMUT (DE); DREWES MARK WILHELM (DE); FIN) 9. Mai 1997 (1997-05-09) in der Anmeldung erwähnt
- D5: EP-A-0 341 489 (BAYER AG) 15. November 1989 (1989-11-15) in der Anmeldung erwähnt
- D6: WO 98 07721 A (DREWES MARK WILHELM ;GESING ERNST RUDOLF F (DE); SANTEL HANS JOACH) 26. Februar 1998 (1998-02-26)
- D7: EP-A-0 534 266 (BAYER AG) 31. März 1993 (1993-03-31) in der Anmeldung erwähnt

Die Dokumente D1 bis D7 offenbaren Sulfonamide mit herbizider Wirkung.

2 Neuheit (Artikel 33(2) PCT)

Die Verbindungen des vorliegenden **Anspruchs 1** (und der abhängigen **Ansprüche 2 bis 4**) unterscheiden sich für den Fall, daß R² [SPEC0663] Alkoxycarbonyl von den in D4, D5 und D7 offenbarten 3-Thiophensulfonamiden durch die Stellung der Estergruppe COOR¹ und der Gruppe R² am Thiophengerüst.

THIS PAPER IS
PRINTED ON
THE GOVERNMENT
PRINTING OFFICE
WASHINGON, D. C.
1909
U. S. PATENT
OFFICE
(USPTO)

Alle weiteren im Internationalen Recherchenbericht zitierten Dokumente zeigen Verbindungen mit größeren strukturellen Abweichungen.

Für den Fall R^2 = Alkoxycarbonyl betrachtet, kann der vorliegende Anspruch 1 als neuheitliche Auswahl (Festlegung auf den Triazol- und den Thiophenrest) aus dem Bereich der Ansprüche 1 bis 3 aus D4 angesehen werden. Dies gilt jedoch nicht für die 3-Thiophensulfonamide der **Ansprüche 6 und 7**. Diese Intermediate sind durch den Anspruch 10 aus D4 neuheitsschädlich getroffen. Daher ist hier der Fall R^2 = Alkoxycarbonyl auszuschließen.

Der Gegenstand (Verfahren, Verwendung bzw. herbizide Mittel) der Ansprüche 5 und 8 bis 10 ist in den Dokumenten zum Stand der Technik D1 bis D7 nicht offenbart.

Die vorliegende Anmeldung erfüllt nicht die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT, da die Ansprüche 6 und 7 nicht neu sind.

3 Erfinderische Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT)

Durch Offenbarung von Verbindungen der Formel (I) in **Anspruch 1** zeigt die vorliegende Anmeldung eine offensichtliche Lösung zu dem Problem, weitere Herbizide mit Thienysulfonylamid-Struktur bereitzustellen.

Die genannten strukturellen Unterschiede zu den Verbindungen aus dem nächstliegenden Stand der Technik D4, welche in gleicher Art wirksam sind, setzen eine für den Fachmann naheliegende Abänderung bekannter Strukturen voraus. So zeigen beispielsweise die Beispiele 1 aus D4 und aus der vorliegenden Anmeldung genau die gleichen Substituenten, sie unterscheiden sich lediglich darin, daß die Estergruppe und die Methylgruppe vertauscht sind. Wie aus den weiteren Dokumenten D1 bis D3 oder D5 bis D7 ersichtlich ist, führen unterschiedlichste Substitutionsmuster am Thiophenring zu herbiziden Produkten, daher läßt eine bloße Vertauschung zweier Substituenten ebenso Produkte mit herbizider Wirkung erwarten.

THIS
IS
A
TEST
(08P71)

Daher kann die Berücksichtigung der besagten Verbindungen ohne Nachweis eines überraschenden Effekts nicht als erfinderisch bezeichnet werden.

Mit Hinblick auf die Vielzahl an Substituenten für R², muß zudem festgestellt werden, daß der Bereich der vorliegenden **Ansprüche 1 bis 3** Verbindungen umfaßt, welche nicht als offensichtliche Varianten der in der Beschreibung angegebenen, getesteten Beispiele (R² ist in den getesteten Beispielen auf bestimmte Alkylgruppen begrenzt) bezeichnet werden können und daher nicht notwendigerweise das Problem der vorliegenden Anmeldung lösen.

Demnach erfüllen Anspruch 1, seine abhängigen Ansprüche 2 bis 4, sowie die weiteren unabhängigen Ansprüche 5 bis 10, welche sich auf die Produkte der Ansprüche 1 bis 4 beziehen, oder zu ihrer Herstellung benötigt werden, nicht die Erfordernisse von Artikel 33(3) PCT.

Unter der Voraussetzung, daß Vergleichstests zwischen Verbindungen der vorliegenden Anmeldung und den Konstitutionsisomeren aus D4 bei denen R² und COOR¹ vertauscht sind (also z.B. Beispiele 1 aus D4 und aus der vorliegenden Anmeldung mit gleichen Substituenten COOMe und Me) gezeigt werden, könnte für den Bereich des Anspruchs 4 ein erfinderischer Schritt anerkannt werden.

4 Industrielle Anwendbarkeit (Artikel 33(4) PCT)

Die in der vorliegenden Anmeldung dargelegten Patentansprüche 1 bis 10 sind gewerblich anwendbar gemäß Artikels 33(4) PCT.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Der Ausdruck "gegebenenfalls substituiert" in **Anspruch 1** und damit auch in den **Ansprüchen 6 und 7** bedingt Unklarheit in diesen Ansprüchen und widerspricht demnach den Erfordernissen des Artikels 6 PCT.

THIS PAGE IS
MAILED
BY
THE
U.S. PATENT
AND
TRADEMARK
OFFICE
(USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Januar 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/05788 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 409/12,
A01N 43/653 // (C07D 409/12, 333:00, 249:00)

FEUCHT, Dieter [DE/DE]; Ackerweg 9, D-40789 Monheim (DE). PONTZEN, Rolf [DE/DE]; Am Kloster 69, D-42799 Leichlingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06276

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Juli 2000 (04.07.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.

(30) Angaben zur Priorität:
199 33 260.6 15. Juli 1999 (15.07.1999) DE

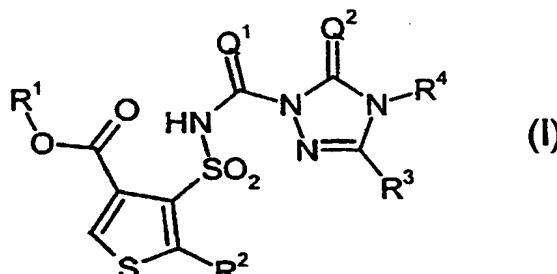
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GESING, Ernst, Rudolf, F. [DE/DE]; Trillser Graben 4, D-40699 Erkrath-Hochdahl (DE). KLUTH, Joachim [DE/DE]; Virneburgstr. 69, D-40764 Langenfeld (DE). MÜLLER, Klaus-Helmut [AT/DE]; Solfstr. 19, D-40593 Düsseldorf (DE). DREWES, Mark, Wilhelm [DE/DE]; Goethestr. 38, D-40764 Langenfeld (DE). DAHMEN, Peter [DE/DE]; Altebrückerstr. 63, D-41470 Neuss (DE).

(54) Title: SUBSTITUTED THIENE-3-YL-SULFONYL AMINO(THIO)CARBONYL-TRIAZOLIN(THI)ONES

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE THIEN-3-YL-SULFONYLAMINO(THIO)CARBONYL-TRIAZOLIN(THI)ONE



(57) Abstract: The invention relates to novel substituted thiene-3-yl-sulfonylamino(thio)carbonyl-triazolin(thi)ones of general formula (I), wherein Q¹, Q², R¹, R², R³ and R⁴ have the meanings given in the description. The invention also relates to the salts of the compounds according to formula (I), to the methods and novel intermediate products for their production and to their use as a herbicide.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue substituierte Thien-3-yl-sulfonylamino(thio)carbonyl-triazolin(thi)one der allgemeinen Formel (I), in welcher Q¹, Q², R¹, R², R³ und R⁴ die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, sowie die Salze der Verbindungen gemäß Formel (I), Verfahren und neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbicide.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

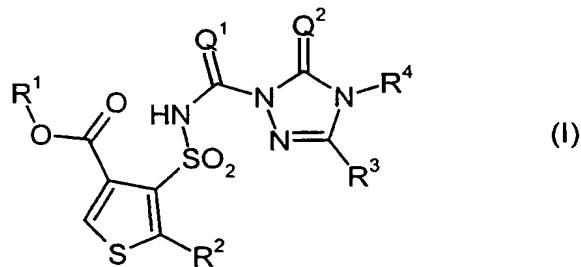
Substituierte Thien-3-yl-sulfonylamino(thio)carbonyl-triazolin(thi)one

Die Erfindung betrifft neue substituierte Thien-3-yl-sulfonylamino(thio)carbonyl-triazolin(thi)one, Verfahren und neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung sowie
5 ihre Verwendung als Herbizide.

10

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte substituierte Thienylsulfonylamino(thio)-carbonyl-triazolin(thi)one herbizide Eigenschaften aufweisen (vgl. WO-A-97/16449, WO-A-98/24787). Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch nicht in allen Be-
langen zufriedenstellend.

Es wurden nun die neuen substituierten Thien-3-yl-sulfonylamino(thio)carbonyl-triazolin(thi)one der allgemeinen Formel (I)



15

in welcher

Q¹ für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht,

20 Q² für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl steht,

25 R² für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy oder Alkinyloxy steht,

R^3 für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Alkylcarbonylamino, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkenylthio, Alkinylthio, Alkenylamino, Alkinylamino, Dialkylamino, Aziridino, Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, Cycloalkylalkyl, Cycloalkylalkoxy, Cycloalkylalkylthio, Cycloalkylalkylamino, Aryl, Arylalkyl, Aryloxy, Arylalkoxy, Arylthio, Arylalkylthio, Arylamino oder Arylalkylamino steht, und

10

R^4 für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, für Alkylidenamino oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkylamino, Alkyl-carbonylamino, Alkenyloxy, Dialkylamino, Cycloalkyl, Cycloalkylamino, Cycloalkylalkyl, Aryl oder Arylalkyl steht, oder

15

R^3 und R^4 zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl stehen.

- sowie Salze der Verbindungen der Formel (I) -

20

gefunden.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppierungen, wie Alkyl, Alkandiyl, Alkenyl oder Alkinyl, sind – auch in Verknüpfungen mit Heteroatomen, wie in Alkoxy – soweit möglich jeweils geradkettig oder verzweigt

25

Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitution die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

30

Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben und nachstehend aufgeführten Formeln vorhandenen Reste werden im folgenden definiert

Q¹ steht bevorzugt für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel).

5 Q² steht bevorzugt für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel).

R¹ steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen und zusätzlich 1 bis 4 Stickstoffatomen und/oder 1 bis 2 Sauerstoff- oder Schwefelatomen in der Heterocyclylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

20 R² steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkenyl- oder Alkinylgruppe.

30 R³ steht bevorzugt für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-

5 C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Alkyl-carbonylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, für Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkenylthio, Alkinylthio, Alkenylamino oder Alkinylamino mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkenyl- oder Alkinylgruppe, für Dialkylamino mit jeweils 10 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Aziridino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, Cycloalkylalkyl, Cycloalkyl-15 alkoxy, Cycloalkylalkylthio oder Cycloalkylalkylamino mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Aryl, 20 Arylalkyl, Aryloxy, Arylalkoxy, Arylthio, Arylalkylthio, Arylamino oder Arylalkylamino mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

25 R⁴ steht bevorzugt für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, für C₂-C₁₀-Alkylidenamino, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes 30 Alkoxy, Alkylamino oder Alkyl-carbonylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlen-

stoffatomen in der Alkylgruppe, für Alkenyloxy mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkylamino oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

R³ und R⁴ stehen auch bevorzugt zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.

15 Q¹ steht besonders bevorzugt für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel).

Q² steht besonders bevorzugt für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel).

20 R¹ steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenylmethyl oder Phenylethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Heterocyclyl oder Heterocyclylmethyl, wobei die Heterocyclylgruppe jeweils

aus der Reihe Oxetanyl, Thietanyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Tetrahydrothienyl ausgewählt ist.

5 R² steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, , Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl, Butinyl, Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy oder Butinyloxy.

10 15 R³ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Buoyrol, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxy-carbonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxy-carbonyl substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Acetylamino oder Propionylamino, für Propenyloxy, Butenyloxy, Ethinyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Propenylthio, Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Propenylamino, Butenylamino, Propenylamino oder Butenylamino, für Dimethylamino, Diethylamino oder Dipropylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropyloxy,

5 Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropylmethoxy, Cyclobutylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Cyclohexylmethoxy, Cyclopropylmethylthio, Cyclobutylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclohexylmethylthio, Cyclopropylmethylamino, Cyclobutylmethylamino, Cyclopentylmethylamino oder Cyclohexylmethylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Methoxy-
10 carbonyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Benzyloxy, Phenylthio, Benzylthio, Phenylamino oder Benzylamino.

15 R^4 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy oder Butenyloxy, für Dimethylamino oder Diethylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl und/oder Methoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

20

25

30 R^3 und R^4 zusammen stehen auch besonders bevorzugt zusammen für Trimethylen (Propan-1,3-diyl), Tetramethylen (Butan-1,4-diyl) oder Pentamethylen (Pantan-1,5-diyl).

Q¹ steht ganz besonders bevorzugt für O (Sauerstoff).

Q² steht ganz besonders bevorzugt für O (Sauerstoff).

5 R¹ steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl,

10 R² steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl.

15 R³ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, für Propenyloxy, Propinyloxy, Propenylthio, Propinylthio, Propenylamino oder Propinylamino, für Dimethylamino oder Diethylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopropyloxy, Cyclopropylmethyl oder Cyclopropylmethoxy.

20 R⁴ steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Ethenyl, Propenyl oder Propinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, für Methylamino, oder für Cyclopropyl.

25 R¹ steht am meisten bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl.

30 R² steht am meisten bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl.

5 R³ steht am meisten bevorzugt für Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio oder Cyclopropyl.

10 R⁴ steht am meisten bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder Cyclopropyl.

15 Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise auch die Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C₁-C₄-Alkyl-ammonium-, Di-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tetra-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-sulfonium-, C₅- oder C₆-Cycloalkyl-ammonium- und Di-(C₁-C₂-alkyl)-benzyl-ammonium-Salze von Verbindungen der Formel (I), in welcher Q¹, Q², R¹, R², R³ und R⁴ die oben vorzugsweise angegebenen Bedeutungen haben.

20 15 Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangs- oder Zwischenprodukte. Diese Restedefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen bevorzugten Bereichen beliebig kombiniert werden.

25 20 Erfindungsgemäß bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), bei welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

30 25 Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), bei welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

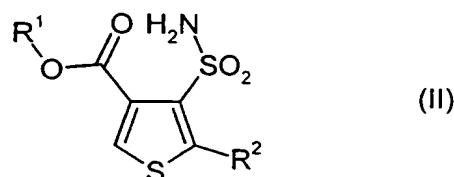
35 30 Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), bei welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Die neuen substituierten Thien-3-yl-sulfonylamino(thio)carbonyl-triazolin(thi)one der allgemeinen Formel (I) weisen interessante biologische Eigenschaften auf. Sie zeichnen sich insbesondere durch starke herbizide Wirksamkeit aus.

5

Man erhält die neuen substituierten Thien-3-yl-sulfonylamino(thio)carbonyl-triazolin(thi)one der allgemeinen Formel (I), wenn man

(a) substituierte Thiophen-3-sulfonamide der allgemeinen Formel (II)



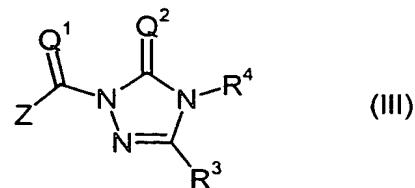
10

in welcher

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

15

mit substituierten Triazolin(thi)onen der allgemeinen Formel (III)



in welcher

Q¹, Q², R³ und R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben und

20

Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,

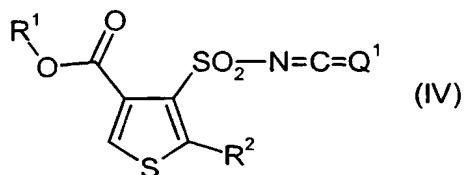
gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

25

- 11 -

oder wenn man

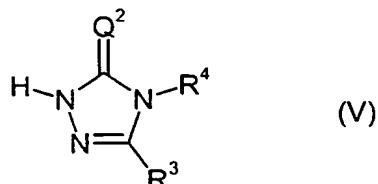
(b) substituierte Thien-3-yl-sulfonyl-iso(thio)cyanate der allgemeinen Formel (IV)



5 in welcher

Q^1 , R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Triazolin(thi)onen der allgemeinen Formel (V)



10

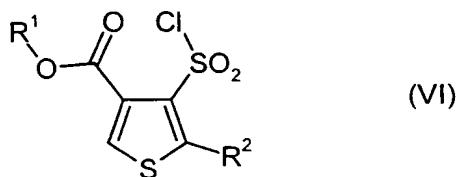
in welcher

Q^2 , R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben,

15 gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

20 (c) substituierte Thiophen-3-sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI)

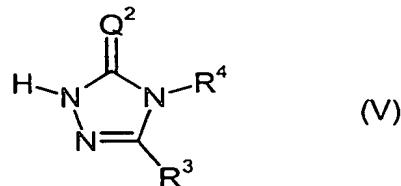


in welcher

- 12 -

R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Triazolin(thi)onen der allgemeinen Formel (V)



5

in welcher

Q^2 , R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben,

10 und Metall(thio)cyanaten der allgemeinen Formel (VII)



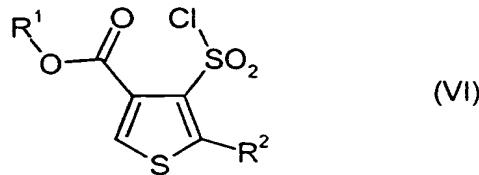
in welcher

15 Q^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

20 oder wenn man

(d) substituierte Thiophen-3-sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI)

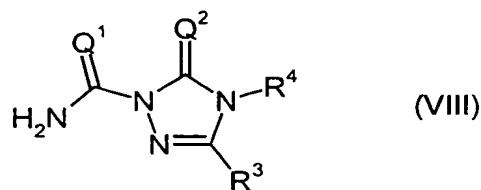


in welcher

25

R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Triazolin(thi)on-(thio)carboxamiden der allgemeinen Formel (VIII)



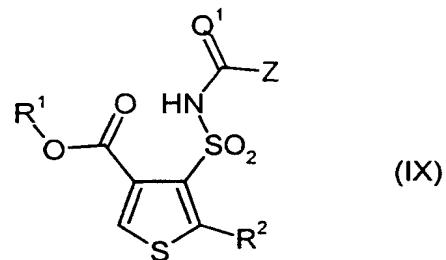
5 in welcher

Q^1 , Q^2 , R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben,

10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

15 (e) substituierte Thien-3-yl-sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (IX)

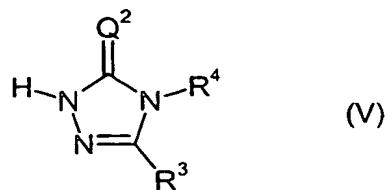


in welcher

Q^1 , R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben und

20 Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,

mit Triazolin(thi)onen der allgemeinen Formel (V)



in welcher

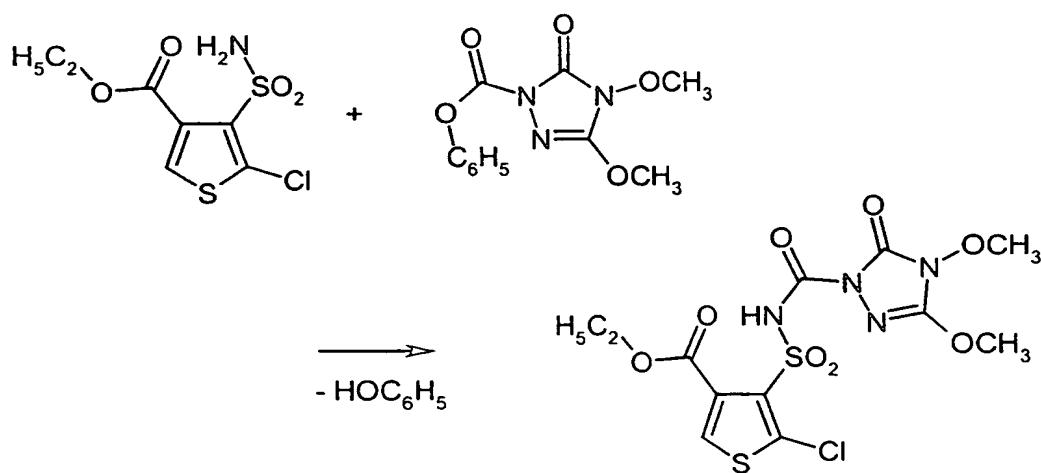
Q^2 , R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben,

5

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

und gegebenenfalls die nach den Verfahren (a), (b), (c), (d) oder (e) erhaltenen Verbindungen der Formel (I) nach üblichem Methoden in Salze überführt.

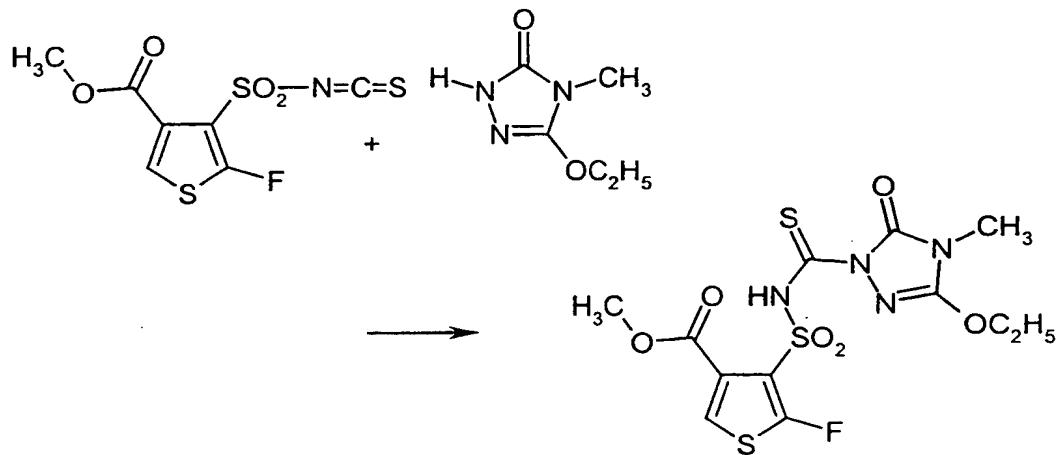
Verwendet man beispielsweise 2-Chlor-4-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid und 4,5-Dimethoxy-2-phenoxy carbonyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Verwendet man beispielsweise 2-Fluor-4-methoxycarbonyl-thien-3-yl-sulfonyl-isothiocyanat und 5-Ethoxy-4-methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als Ausgangs-

- 15 -

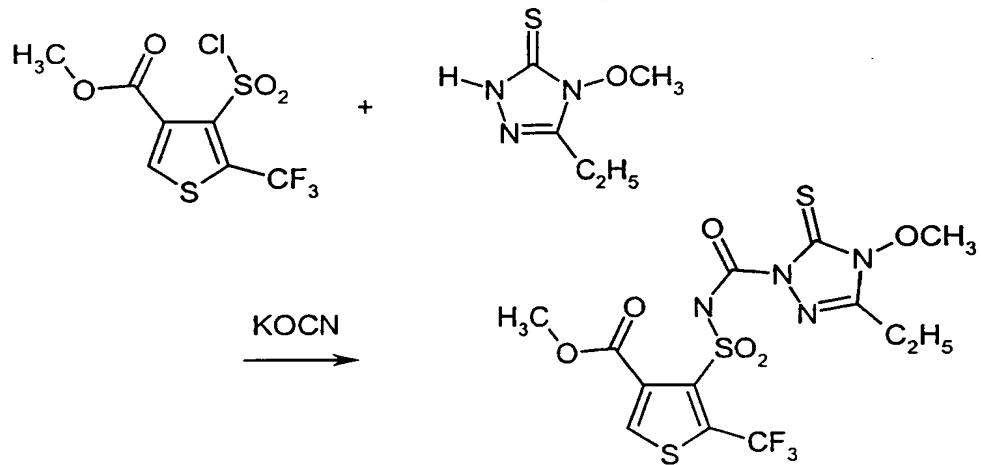
stoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) durch das folgende Formelschema skizziert werden:



5

Verwendet man beispielsweise 4-Methoxycarbonyl-2-trifluormethyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid, 5-Ethyl-4-methoxy-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion und Kaliumcyanat als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

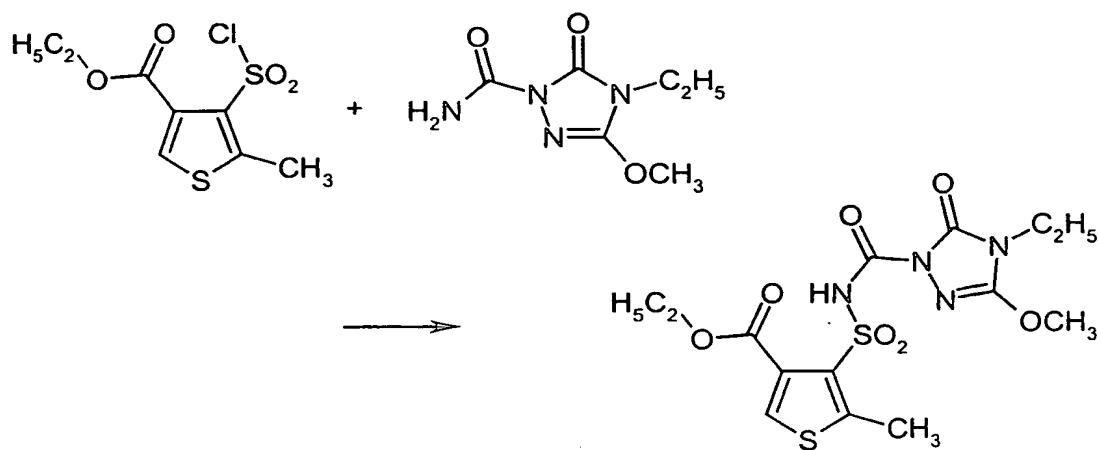
10



Verwendet man beispielsweise 3-Ethoxycarbonyl-2-methyl-thiophen-4-sulfonsäurechlorid und 4-Ethyl-5-methoxy-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on-2-carboxamid als

- 16 -

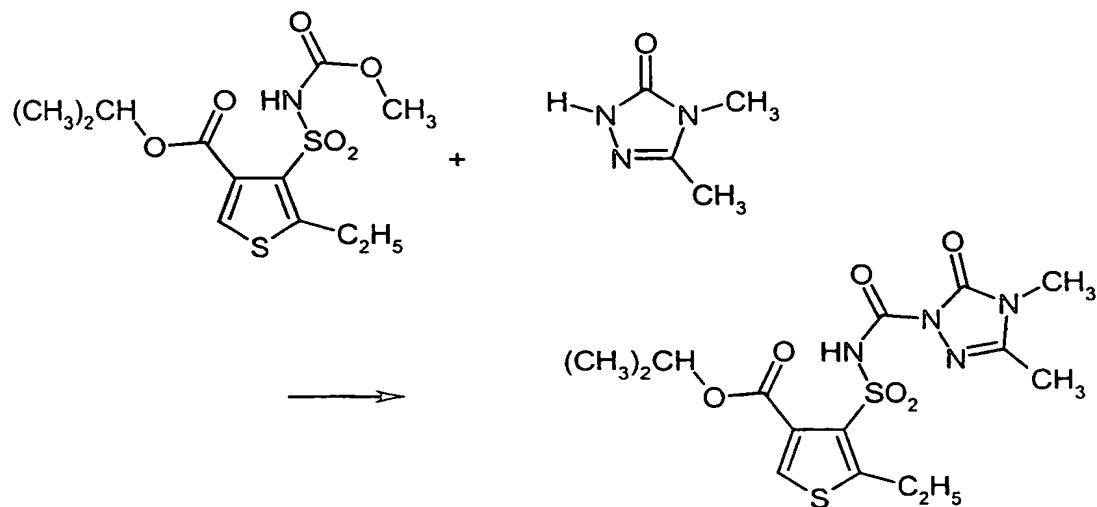
Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) durch das folgende Formelschema skizziert werden:



5

Verwendet man beispielsweise N-(2-Ethyl-4-i-propoxycarbonyl-thien-3-yl-sulfonyl)-O-methyl-urethan und 4,5-Dimethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (e) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

10

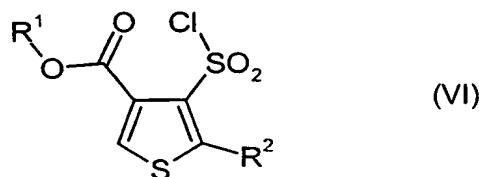


Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Thio-

5 phen-3-sulfonamide sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (II) haben R¹ und R² vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise bzw. in einer der besonders bevorzugten Definitionen für R¹ und R² angegeben worden sind.

10 Die substituierten Thiophen-3-sulfonamide der allgemeinen Formel (II) sind mit Ausnahme von 4-Methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid (vgl. J. Org. Chem. 45 (1980), 617-620) noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind unter Ausnahme von 4-Methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

15 Man erhält die substituierten Thiophen-3-sulfonamide der allgemeinen Formel (II), wenn man substituierte Thiophen-3-sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI)



in welcher

20 R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

25 mit Ammoniak oder mit Ammoniumsalzen, wie z.B. Ammoniumacetat oder Ammoniumcarbonat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Wasser oder Methylchlorid, bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C umgesetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

25 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Triazolin(thi)one sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (III) haben Q¹, Q², R³ und R⁴ vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die

bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise bzw. in einer der besonders bevorzugten Definitionen für Q^1 , Q^2 , R^3 und R^4 angegeben worden sind.

5 Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (III) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP-A-341 489, EP-A-422 469, EP-A-425 948, EP-A-431 291, EP-A-507 171, EP-A-534 266).

10 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Thien-3-yl-sulfonyl-iso(thio)cyanate sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (IV) haben Q^1 , R^1 und R^2 vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise bzw. in einer der besonders bevorzugten Definitionen für Q^1 , R^1 und R^2 angegeben worden sind.

15 Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (IV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. US-A-47 01 535).

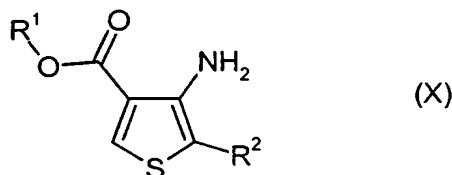
20 Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (b), (c) und (e) zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Triazolin(thi)one sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (V) haben Q^2 , R^4 und R^5 vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise bzw. in einer der besonders bevorzugten Definitionen für Q^2 , R^4 und R^5 angegeben worden sind.

25 Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (V) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP-A-341 489, EP-A-422 469, EP-A-425 948, EP-A-431 291, EP-A-507 171, EP-A-534 266).

Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (c) und (d) zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Thiophen-3-sulfonsäurechloride sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (VI) haben R¹ und R² vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise, bzw. in einer der besonders bevorzugten Definitionen für R¹ und R² angegeben worden sind.

Die substituierten Thiophen-3-sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI) sind mit Ausnahme von 4-Methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid (vgl. J. Org. Chem. 45 (1980), 617-620) noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind unter Ausnahme von 4-Methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Man erhält die substituierten Thiophen-3-sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI), wenn man 3-Amino-thiophen-4-carbonsäureester der allgemeinen Formel (X)



in welcher

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

- oder Säureaddukte von Verbindungen der Formel (X), wie z.B. die Hydrochloride -

mit einem Alkalimetallnitrit, wie z.B. Natriumnitrit, in Gegenwart von Salzsäure bei Temperaturen zwischen -10°C und +10°C umsetzt und die so erhaltene Diazoniumsalzlösung mit Schwefeldioxid in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Dichlormethan, 1,2-Dichlor-ethan oder Essigsäure, und in Gegenwart eines Kataly-

- 20 -

sators, wie z.B. Kupfer(I)-chlorid und/oder Kupfer(II)-chlorid, bei Temperaturen zwischen -10°C und +50°C umsetzt.

5 Die Vorprodukte der allgemeinen Formel (X) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. Austr. J. Chem. 48 (1995), 1907-1916; Herstellungsbeispiele).

10 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Triazolin(thi)on-(thio)-carboxamide sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (VIII) haben Q¹, Q², R³ und R⁴ vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise bzw. in einer der besonders bevorzugten Definitionen für Q¹, Q², R³ und R⁴ angegeben worden sind.

15 15 Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (VIII) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

20 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (e) zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Thien-3-yl-sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (IX) haben Q¹, R¹ und R² vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise bzw. in einer der besonders bevorzugten Definitionen für Q¹, R¹ und R² angegeben worden sind.

25 Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (IX) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) werden vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylchlorid, Ethylchlorid, Chloroform, Tetrachlormethan, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- und Methyl-isobutyl-keton, Ester wie Essigssäuremethyl-ester und -ethylester, Nitrile wie z.B. Acetonitril und Propionitril, Amide wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Als Reaktionshilfsmittel können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise infrage kommen Alkalimetallhydroxide wie z.B. Natrium- und Kaliumhydroxid, Erdalkalihydroxide wie z.B. Calciumhydroxid, Alkalicarbonate und -alkoholate wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kalium-tert-butylat, ferner basische Stickstoffverbindungen, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Diisobutylamin, Dicyclohexylamin, Ethyldiisopropylamin, Ethyldicyclohexylamin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethyl-anilin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 2-Ethyl-, 4-Ethyl- und 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]-non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en (DBU) und 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-octan (DABCO).

Die Reaktionstemperaturen können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und +100°C.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) werden im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

5

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im Allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im Allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Säure-akzeptors durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) jeweils nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

10

15

Aus den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können gegebenenfalls Salze hergestellt werden. Man erhält solche Salze in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, beispielsweise durch Lösen oder Dispergieren einer Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid, Aceton, tert-Butyl-methylether oder Toluol, und Zugabe einer geeigneten Base. Die Salze können dann - gegebenenfalls nach längerem Rühren - durch Einengen oder Absaugen isoliert werden.

20

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im Wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

25

30

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

5 Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

10

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia.

15

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

20

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea.

25

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

30

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich

natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung, z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen sowie zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeigen starke herbizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei Anwendung auf dem Boden und auf oberirdische Pflanzenteile. Sie eignen sich in gewissem Umfang auch zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

5

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

10

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

15

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im Wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, 20 Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

20

Als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen infrage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren,

wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

5

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

10

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

15

Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

20

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise

25

Acetochlor, Acifluorfen(-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim(-sodium), Ametryne, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Benazolin(-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron(-methyl), Bentazon, Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop(-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispipyribac(-sodium), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butroxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone(-ethyl), Chlo-

30

methoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron(-ethyl), Chlornitrofen, Chlor-
sulfuron, Chlortoluron, Cinidon(-ethyl), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim,
Clethodim, Clodinafop(-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyra-
sulfuron(-methyl), Cloransulam(-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne,
5 Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop(-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP,
Desmedipham, Diallate, Dicamba, Diclofop(-methyl), Diclosulam, Diethatyl(-ethyl),
Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor,
Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Di-
thiopyr, Diuron, Dymron, Epropodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulf-
uron(-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop-
10 (-P-ethyl), Fentrazamide, Flamprop(-isopropyl), Flamprop(-isopropyl-L), Flamprop(-
methyl), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop(-P-butyl), Fluazolate, Flucarbazone,
Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac(-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumet-
sulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen(-ethyl), Flupoxam, Fluprop-
acil, Flurpyrsulfuron(-methyl, -sodium), Flurenol(-butyl), Fluridone, Fluroxypyrr(-
methyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet(-methyl), Fluthiamide, Fomesafen,
15 Glufosinate(-ammonium), Glyphosate(-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop(-
ethoxyethyl), Haloxyfop(-P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz(-methyl),
Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazo-
sulfuron, Iodosulfuron(-methyl, -sodium), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron,
20 Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapryifop, Lactofen, Lenacil, Linuron,
MCPP, Mefenacet, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiaz-
uron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-)Metolachlor, Metosulam, Metoxuron,
Metribuzin, Metsulfuron(-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Naprop-
25 amide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxa-
diazon, Oxasulfuron, Oxaziclofone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pend-
methalin, Pendralin, Pentozazone, Phenmedipham, Piperophos, Pretilachlor, Primi-
sulfuron(-methyl), Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor,
30 Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen(-ethyl), Pyrazolate, Pyrazosulf-
uron(-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyriminobac(-
methyl), Pyri thiobac(-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop-

(-P-ethyl), Quizalofop(-P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron(-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxypydim, Terbutylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron(-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron(-methyl), Triclopyr, Tri-diphane, Trifluralin und Triflusulfuron.

5

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzen-nährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

10

15

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

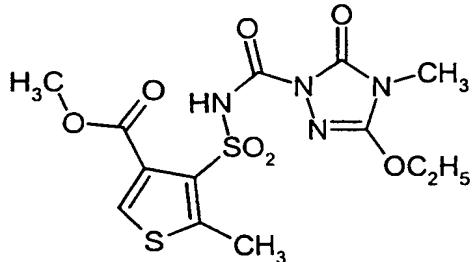
20

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden einge-arbeitet werden.

25

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im Wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im Allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Boden-fläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele:**Beispiel 1**

5 (Verfahren (a))

0,76 g (2,9 mMol) 5-Ethoxy-4-methyl-2-phenoxy carbonyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on werden in 40 ml Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur (ca. 20°C) unter Rühren portionsweise mit 0,75 g (3,2 mMol) 4-Methoxycarbonyl-2-methyl-thiophen-3-sulfonamid und 0,49 g (3,2 mMol) 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en (DBU) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter verminderter Druck eingeengt. Der Rückstand wird in Methylenechlorid aufgenommen, nacheinander mit 1N-Salzsäure und mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand mit Isopropanol digeriert und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

20 Man erhält 0,70 g (60% der Theorie) 4-[[[3-Ethoxy-4,5-dihydro-4-methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-yl]-carbonyl]-amino]-sulfonyl]-5-methyl-thiophen-3-carbonsäure-methylester (alias 5-Ethoxy-4-methyl-2-[(4-methoxycarbonyl-2-methyl-thien-3-yl)-sulfonyl-amino-carbonyl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on) vom Schmelzpunkt 163°C.

25 Analog zu Beispiel 1 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) hergestellt werden.

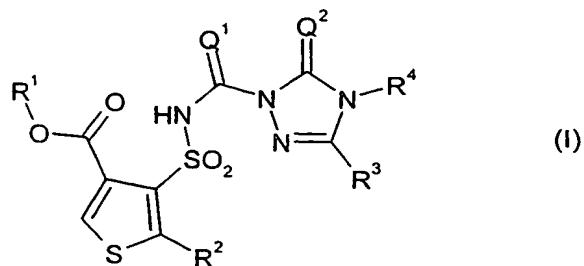
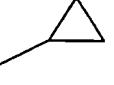
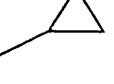


Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

| Bsp.-Nr. | Q ¹ | Q ² | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | Schmelzpunkt (°C) |
|----------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|---|--|-------------------|
| 2 | O | O | CH ₃ | CH ₃ | OCH ₃ | CH ₃ | 201 |
| 3 | O | O | CH ₃ | CH ₃ | OC ₃ H ₇ -n | CH ₃ | 156 |
| 4 | O | O | CH ₃ | CH ₃ | OC ₃ H ₇ -i | CH ₃ | 150 |
| 5 | O | O | CH ₃ | CH ₃ | OCH ₃ |  | 218 |
| 6 | O | O | CH ₃ | CH ₃ | OC ₂ H ₅ |  | 170 |
| 7 | O | O | CH ₃ | CH ₃ | OC ₃ H ₇ -n |  | 156 |
| 8 | O | O | CH ₃ | CH ₃ | OC ₃ H ₇ -i |  | 188 |
| 9 | O | O | CH ₃ | CH ₃ |  |  | 200 |
| 10 | O | O | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 178 |
| 11 | O | O | CH ₃ | CH ₃ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | 161 |
| 12 | O | O | CH ₃ | CH ₃ | SCH ₃ | CH ₃ | 183 |

Ausgangsstoffe der Formel (II):Beispiel (II-1)

5

Eine Mischung aus 45 g (177 mMol) 4-Methoxycarbonyl-2-methyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid, 34 g (354 mMol) Ammoniumcarbonat und 400 ml Methylenchlorid wird 12 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Nach Filtration wird vom Filtrat das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, der Rückstand mit Diethylether digeriert und das kristalline Produkt durch Absaugen isoliert. Man erhält 21,5 g (52% der Theorie) 4-Methoxycarbonyl-2-methyl-thiophen-3-sulfonamid.

10 Analog zu Beispiel (II-1) können beispielsweise auch die folgenden Verbindungen der allgemeinen Formel (II) hergestellt werden:

15 4-Ethoxycarbonyl-2-methyl-thiophen-3-sulfonamid,
 4-n-Propoxycarbonyl-2-methyl-thiophen-3-sulfonamid,
 4-i-Propoxycarbonyl-2-methyl-thiophen-3-sulfonamid,

20 4-Methoxycarbonyl-2-ethyl-thiophen-3-sulfonamid,
 4-Ethoxycarbonyl-2-ethyl-thiophen-3-sulfonamid,
 4-n-Propoxycarbonyl-2-ethyl-thiophen-3-sulfonamid,
 4-i-Propoxycarbonyl-2-ethyl-thiophen-3-sulfonamid,
 4-Methoxycarbonyl-2-n-propyl-thiophen-3-sulfonamid,

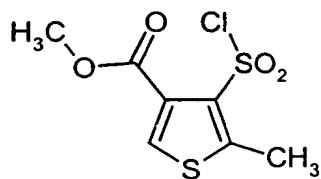
25 4-Ethoxycarbonyl-2-n-propyl-thiophen-3-sulfonamid,
 4-n-Propoxycarbonyl-2-n-propyl-thiophen-3-sulfonamid,
 4-i-Propoxycarbonyl-2-n-propyl-thiophen-3-sulfonamid,
 4-Methoxycarbonyl-2-i-propyl-thiophen-3-sulfonamid,
 4-Ethoxycarbonyl-2-i-propyl-thiophen-3-sulfonamid,

4-n-Propoxycarbonyl-2-i-propyl-thiophen-3-sulfonamid,
4-i-Propoxycarbonyl-2-i-propyl-thiophen-3-sulfonamid.

Ausgangsstoffe der Formel (VI):

5

Beispiel (VI-1)



10 Eine Lösung von 19,9 g (0,29 Mol) Natriumnitrit in 60 ml Wasser wird bei 0°C bis 5°C tropfenweise unter Rühren zu einer Lösung von 42,7 g (0,25 Mol) 3-Amino-2-methyl-thiophen-4-carbonsäure-methylester in 75 ml 10%iger wässriger Salzsäure gegeben. Die Reaktionsmischung wird 60 Minuten bei 0°C bis 5°C gerührt. Anschließend wird der Nitrit-Überschuß mit Amidosulfonsäure beseitigt. Die Mischung wird dann bei 0°C bis 5°C tropfenweise unter Rühren zu einer Lösung von 35 g (0,55 Mol) Schwefeldioxid in 300 ml Methylenchlorid gegeben. Nach Zugabe von 1,5 g Kupfer(I)-chlorid und 1,5 g Dodecyl-trimethylammonium-bromid wird die Reaktionsmischung 60 Minuten bei 40°C und weiter 12 Stunden bei 20°C gerührt. Anschließend werden 18 ml 35%ige wässrige Salzsäure dazu gegeben, die Mischung 4 Stunden bei 20°C gerührt und dann die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Methylenchlorid nachextrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand aus Hexan kristallisiert.

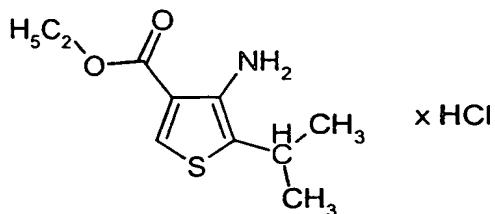
15

20

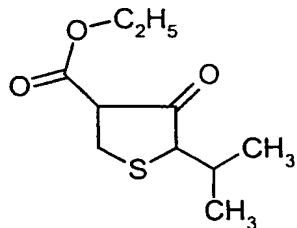
25 Man erhält 51,7 g (81% der Theorie) 4-Methoxycarbonyl-2-methyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid.

Analog zu Beispiel (VI-1) können beispielsweise auch die folgenden Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) hergestellt werden:

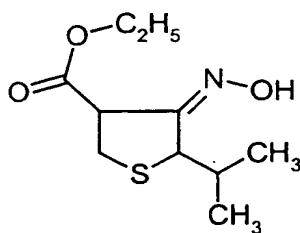
4-Ethoxycarbonyl-2-methyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid,
5 4-n-Propoxycarbonyl-2-methyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid,
4-i-Propoxycarbonyl-2-methyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid,
4-Methoxycarbonyl-2-ethyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid,
4-Ethoxycarbonyl-2-ethyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid,
4-n-Propoxycarbonyl-2-ethyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid,
10 4-i-Propoxycarbonyl-2-ethyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid,
4-Methoxycarbonyl-2-n-propyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid,
4-Ethoxycarbonyl-2-n-propyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid,
4-n-Propoxycarbonyl-2-n-propyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid,
4-i-Propoxycarbonyl-2-n-propyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid,
15 4-Methoxycarbonyl-2-i-propyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid,
4-Ethoxycarbonyl-2-i-propyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid,
4-n-Propoxycarbonyl-2-i-propyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid,
4-i-Propoxycarbonyl-2-i-propyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid.

Ausgangsstoffe der Formel (X):Beispiel (X-1)

5

Stufe 1

61 g einer 20 %igen Lösung von Natriumethylat in Ethanol (213 mMol NaOCH₃)
 10 werden im Wasserstrahlvakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 80 ml Toluol aufgenommen und dann werden 28,6 g (109 mMol) 2-(2-Ethoxy-carbonyl-ethylthio)-3-methyl-butansäure-ethylester dazu gegeben und die Reaktionsmischung wird 12 Stunden bei 70°C bis 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mischung auf Eiswasser gegossen und dann mit konz. Salzsäure angesäuert. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase mit Diethylether nachextrahiert, die organischen Phasen vereinigt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand durch Destillation unter verminderter Druck gereinigt.
 15
 20 Man erhält 22,6 g (96% der Theorie) 5-i-Propyl-4-oxo-tetrahydrothiophen-3-carbonsäure-ethylester vom Siedepunkt 115°C (bei 0,5 mbar).

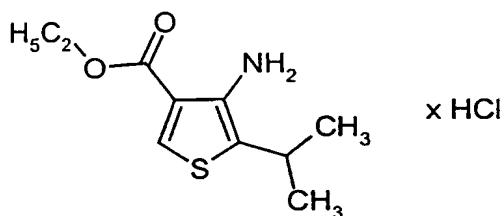
Stufe 2

5 Eine Mischung aus 38 g (176 mMol) 5-i-Propyl-4-oxo-tetrahydrothiophen-3-carbonsäure-ethylester, 35 g Hydroxylamin-Hydrochlorid, 53 g Bariumcarbonat und 300 ml Ethanol wird 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend heiß filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand in Diethylether aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck sorgfältig abdestilliert.

10

Man erhält 34,2 g (86 % der Theorie) 4-Hydroximino-5-i-propyl-dihydro-5H-thiophen-3-carbonsäure-ethylester als Öl, welches ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt werden kann.

15

Stufe 3

20

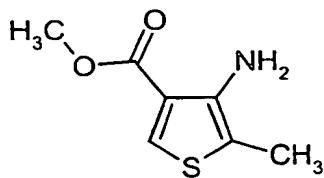
33 g (143 mMol) 4-Hydroximino-5-i-propyl-dihydro-5H-thiophen-3-carbonsäure-ethylester werden in 250 ml Diethylether gelöst und unter Eiskühlung wird Hydrogenchlorid 20 Minuten lang (bis zur Sättigung) eingeleitet. Man lässt die Mischung zwei Tage lang bei Raumtemperatur (ca. 20°C) stehen, engt dann im Wasserstrahlvakuum ein und kristallisiert den Rückstand aus Aceton.

- 36 -

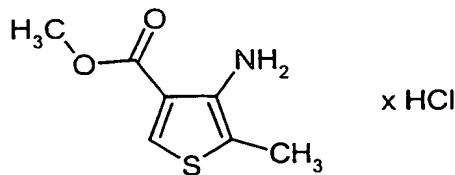
Man erhält 13 g (37 % der Theorie) 4-Amino-5-i-propyl-thiophen-3-carbonsäure-ethylester-Hydrochlorid als festes Produkt.

Beispiel (X-2)

5



Stufe 1



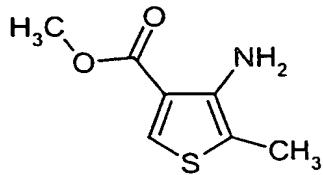
10

Eine Mischung aus 310 g (1,78 Mol) 5-Methyl-4-oxo-tetrahydrothiophen-3-carbonsäure-methylester, 155 g (2,27 Mol) Hydroxylamin-Hydrochlorid und 900 ml Acetonitril wird 60 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur (ca. 20°C) wird das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

15

Man erhält 335 g (91% der Theorie) 4-Amino-5-methyl-thiophen-3-carbonsäure-methylester-Hydrochlorid vom Schmelzpunkt 132°C.

Stufe 2



20

273 g (1,62 Mol) 4-Amino-5-methyl-thiophen-3-carbonsäure-methylester-Hydrochlorid werden in 1 Liter Wasser gelöst und mit 2 Liter Methylenechlorid unter-

schichtet. Unter starkem Rühren werden dann 125 g Natriumhydrogencarbonat dazu gegeben und die Mischung wird noch weitere 15 Minuten gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand mit Petrolether digeriert und das kristalline Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 148 g (53 % der Theorie) 4-Amino-5-methyl-thiophen-3-carbonsäure-methylester vom Schmelzpunkt 78°C.

Analog zu den Beispielen (X-1) und (X-2) können beispielsweise auch die folgenden Verbindungen der allgemeinen Formel (X) hergestellt werden:

4-Amino-5-methyl-thiophen-3-carbonsäure-ethylester

(Fp.: 50°C, Hydrochlorid: Fp.: 143°C),

4-Amino-5-methyl-thiophen-3-carbonsäure-n-propylester,

4-Amino-5-methyl-thiophen-3-carbonsäure-i-propylester,

4-Amino-5-ethyl-thiophen-3-carbonsäure-methylester,

4-Amino-5-ethyl-thiophen-3-carbonsäure-ethylester,

4-Amino-5-ethyl-thiophen-3-carbonsäure-n-propylester

(Öl, Hydrochlorid: Fp.: 140°C),

4-Amino-5-ethyl-thiophen-3-carbonsäure-i-propylester

(Öl, Hydrochlorid: Fp.: 142°C),

4-Amino-5-n-propyl-thiophen-3-carbonsäure-methylester,

4-Amino-5-n-propyl-thiophen-3-carbonsäure-ethylester,

4-Amino-5-n-propyl-thiophen-3-carbonsäure-n-propylester,

4-Amino-5-n-propyl-thiophen-3-carbonsäure-i-propylester,

4-Amino-5-i-propyl-thiophen-3-carbonsäure-methylester,

4-Amino-5-i-propyl-thiophen-3-carbonsäure-n-propylester,

4-Amino-5-i-propyl-thiophen-3-carbonsäure-i-propylester,

30

sowie jeweils die entsprechenden Hydrochloride.

Anwendungsbeispiele:Beispiel A

Pre-emergence-Test

5

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird der Boden so mit der Wirkstoffzubereitung besprüht, daß die jeweils gewünschte Wirkstoffmenge pro Flächeneinheit ausgebracht wird. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 Liter Wasser pro Hektar die jeweils gewünschte Wirkstoffmenge ausgebracht wird.

20 Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

25 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 % = totale Vernichtung

30 In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 und 12 bei teilweise guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Baumwolle, Mais und Weizen, sehr starke Wirkung gegen Unkräuter.

Tabelle A1: Pre emergence-Test/Gewächshaus

| Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr. | Aufwand- menge (g ai/ha) | Alopecurus | Cyperus | Setaria | Abutilon | Amaranthus | Galium | Sinapis | Xanthium |
|--|-----------------------------|------------|---------|---------|----------|------------|--------|---------|----------|
| (2) | 60 | 95 | 100 | 95 | 95 | 100 | - | 95 | 100 |
| (5) | 250 | 99 | 100 | 100 | 95 | 100 | 95 | 95 | 99 |
| (6) | 250 | 95 | 100 | 100 | 100 | 95 | 90 | 95 | 95 |
| (7) | 250 | 90 | 100 | 95 | 95 | 95 | 95 | 95 | - |
| (9) | 250 | 95 | 100 | 100 | 100 | 100 | 95 | 95 | - |
| (10) | 250 | 95 | 95 | 100 | 95 | 100 | 95 | 100 | 90 |

Tabelle A2: Pre emergence-Test/Gewächshaus

| Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr. | Aufwand- menge (g ai/ha) | Alopecurus | Bromus | Setaria | Chenopodium | Matricaria | Stellaria | Veronica | Viola |
|--|-----------------------------|------------|--------|---------|-------------|------------|-----------|----------|-------|
| (1) | 60 | 90 | 90 | 90 | 100 | 95 | 95 | 100 | 100 |

Tabelle A3: Pre emergence-Test/Gewächshaus

| Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr. | Aufwandmenge (g ai/ha) | Weizen | Gerste | Alopecurus | Amaranthus | Solanum | Stellaria |
|--|------------------------|--------|--------|------------|------------|---------|-----------|
| (3) | 60 | 0 | 0 | 80 | 95 | 90 | 95 |

Tabelle A4: Pre emergence-Test/Gewächshaus

| Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr. | Aufwandmenge (g ai/ha) | Weizen | Bromus | Cyperus | Echino-chloa | Solanum | Stellaria | Veronica | Viola |
|--|------------------------|--------|--------|---------|--------------|---------|-----------|----------|-------|
| (4) | 125 | 20 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Tabelle A5: Pre emergence-Test/Gewächshaus

| Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr. | Aufwandmenge (g ai/ha) | Baumwolle | Bromus | Echino-chloa | Cheno-podium | Solanum | Stellaria | Veronica | Viola |
|--|------------------------|-----------|--------|--------------|--------------|---------|-----------|----------|-------|
| (8) | 60 | 0 | 90 | 90 | 90 | 90 | 95 | 95 | 100 |

Tabelle A6: Pre emergence-Test/Gewächshaus

| Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr. | Aufwand- menge (g ai/ha) | Mais | Alope- curus | Digitaria | Setaria | Ama- ranthus | Cheno- podium | Matri- caria | Solanum |
|---|-----------------------------|------|-----------------|-----------|---------|-----------------|------------------|-----------------|---------|
| (11) | 60 | 10 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Tabelle A7: Pre emergence-Test/Gewächshaus

| Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr. | Aufwand- menge (g ai/ha) | Mais | Bromus | Cyperus | Setaria | Abutilon | Stellaria | Veronica | Viola |
|---|-----------------------------|------|--------|---------|---------|----------|-----------|----------|-------|
| (12) | 60 | 10 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Beispiel B**Post-emergence-Test**

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

5 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 15 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

20 Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 und 12 bei teilweise guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Gerste und Weizen, sehr starke Wirkung gegen Unkräuter.

Tabelle B1: Post emergence-Test/Gewächshaus

| Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr. | Aufwand- menge (g ai/ha) | Weizen | Alope- curus | Echino- chloa | Abutilon | Ama- ranthus | Matri- caria | Solanum | Stellaria |
|---|-----------------------------|--------|-----------------|------------------|----------|-----------------|-----------------|---------|-----------|
| (3) | 15 | 0 | 70 | 60 | 95 | 95 | 90 | 95 | 100 |

Tabelle B2: Post emergence-Test/Gewächshaus

| Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr. | Aufwand- menge (g ai/ha) | Weizen | Abu- tilon | Ama- ranthus | Ipo- moea | Matri- caria | Solanum | Stellaria |
|---|-----------------------------|--------|---------------|-----------------|--------------|-----------------|---------|-----------|
| (4) | 8 | 10 | 95 | 95 | 95 | 90 | 95 | 95 |

Tabelle B3: Post emergence-Test/Gewächshaus

| Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr. | Aufwand- menge (g ai/ha) | Gerste | Weizen | Echino- chloa | Ama- ranthus | Cheno- podium | Stellaria | Veronica | Viola |
|---|-----------------------------|--------|--------|------------------|-----------------|------------------|-----------|----------|-------|
| (5) | 2 | 10 | 10 | 95 | 99 | 95 | 100 | 90 | 90 |

Tabelle B4: Post emergence-Test/Gewächshaus

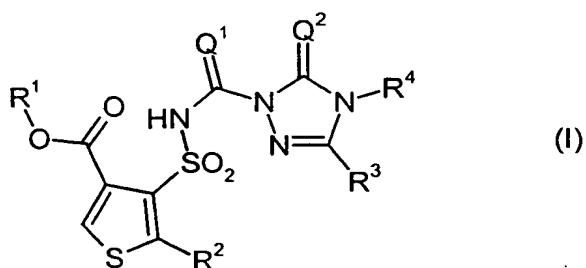
| Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr. | Aufwand- menge (g ai/ha) | Weizen | Mais | Setaria | Abutilon | Ama- ranthus | Solanum | Stellaria |
|---|-----------------------------|--------|------|---------|----------|-----------------|---------|-----------|
| (10) | 15 | 10 | 10 | 95 | 90 | 90 | 90 | 95 |

Tabelle B5: Post emergence-Test/Gewächshaus

| Wirkstoff gemäß Herstellungsbeispiel-Nr. | Aufwand- menge (g ai/ha) | Alope- curus | Avera fatua | Setaria | Abutilon | Ama- ranthus | Sinapis | Xanthium |
|---|-----------------------------|-----------------|----------------|---------|----------|-----------------|---------|----------|
| (2) | 60 | 95 | 80 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| (1) | 250 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| (6) | 250 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| (7) | 250 | 95 | 100 | 90 | 100 | 100 | 100 | 90 |
| (8) | 250 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 95 | 100 |
| (9) | 250 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| (11) | 250 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| (12) | 250 | 95 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



5

in welcher

Q¹ für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht,10 Q² für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht,R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl steht,15 R² für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy oder Alkinyloxy steht,20 R³ für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Alkylcarbonylamino, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkenylthio, Alkinylthio, Alkenylamino, Alkinylamino, Dialkylamino, Aziridino, Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, Cycloalkylalkyl, Cycloalkylalkoxy, Cycloalkylalkylthio, Cycloalkyl-

25

alkylamino, Aryl, Arylalkyl, Aryloxy, Arylalkoxy, Arylthio, Arylalkylthio, Arylamino oder Arylalkylamino steht, und

5 R⁴ für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, für Alkylidenamino oder
für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl,
Alkoxy, Alkylamino, Alkyl-carbonylamino, Alkenyloxy, Dialkyl-
amino, Cycloalkyl, Cycloalkylamino, Cycloalkylalkyl, Aryl oder
Arylalkyl steht, oder

10 R³ und R⁴ zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl stehen,

- sowie Salze der Verbindungen der Formel (I) - .

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

15 Q¹ für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht,

Q² für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht,

20 R¹ für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-

25

30

5 Alkoxy substituiertes Heterocycl oder Heterocyclalkyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen und zusätzlich 1 bis 4 Stickstoffatomen und/oder 1 bis 2 Sauerstoff- oder Schwefelatomen in der Heterocyclgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

10 5 R² für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkenyl- oder Alkinylgruppe steht,

15 15 R³ für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Alkylcarbonylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, für Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkenylthio, Alkinylthio, Alkenylamino oder Alkinylamino mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkenyl- oder Alkinylgruppe, für Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Aziridino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkylthio, Cycloalkyl-

20 20

25 25

30 30

amino, Cycloalkylalkyl, Cycloalkylalkoxy, Cycloalkylalkylthio oder Cycloalkylalkylamino mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Aryl, Arylalkyl, Aryloxy, Arylalkoxy, Arylthio, Arylalkylthio, Arylamino oder Arylalkylamino mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, und

R⁴ für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, für C₂-C₁₀-Alkyldienamino, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkoxy, Alkylamino oder Alkylcarbonylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, für Alkenyloxy mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkylamino oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, oder

R^3 und R^4 zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen,

5 sowie die Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C₁-C₄-Alkyl-ammonium-, Di-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tetra-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-sulfonium-, C₅- oder C₆-Cycloalkyl-ammonium- und Di-(C₁-C₂-alkyl)-benzyl-ammonium-Salze dieser Verbindungen.

10 3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

15 Q¹ für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht,

Q² für O (Sauerstoff) oder S (Schwefel) steht,

20 R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenylmethyl oder Phenylethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Heterocycl oder Heterocyclmethyl steht, wobei die Heterocyclgruppe

jeweils aus der Reihe Oxetanyl, Thietanyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Tetrahydrothienyl ausgewählt ist,

5 R² für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl, Butinyl, Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy oder Butinyloxy steht,

15 R³ für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Acetylamino oder Propionylamino, für Propenyloxy, Butenyloxy, Ethinylloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Propenylthio, Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Propenylamino, Butenylamino, Propenylamino oder Butenylamino, für Dimethylamino, Diethylamino oder Dipropylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl

substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl,
5 Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy,
Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio,
Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutyl-
amino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl,
Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclo-
propylmethoxy, Cyclobutylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Cyclo-
hexylmethoxy, Cyclopropylmethylthio, Cyclobutylmethylthio, Cyclo-
pentylmethylthio, Cyclohexylmethylthio, Cyclopropylmethylamino,
10 Cyclobutylmethylamino, Cyclopentylmethylamino oder Cyclohexyl-
methylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor,
Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Methoxy-carbonyl sub-
stituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Benzyloxy, Phenylthio, Benzyl-
thio, Phenylamino oder Benzylamino steht, und

15

R⁴ für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, für jeweils gegebenenfalls durch
Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl,
Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenen-
falls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Ethenyl,
20 Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls
durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes
Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methyl-
amino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butyl-
amino, für Propenyloxy oder Butenyloxy, für Dimethylamino oder Di-
25 ethylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl
und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl,
Cyclohexyl, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino,
Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclo-
pentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls
30 durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl und/oder Methoxy sub-
stituiertes Phenyl oder Benzyl steht, oder

R^3 und R^4 zusammen für Trimethylen (Propan-1,3-diyl), Tetramethylen (Butan-1,4-diyl) oder Pentamethylen (Pantan-1,5-diyl) stehen,

5 sowie die Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C_1 - C_4 -Alkyl-ammonium-, Di-(C_1 - C_4 -alkyl)-ammonium-, Tri-(C_1 - C_4 -alkyl)-ammonium-, Tetra-(C_1 - C_4 -alkyl)-ammonium, Tri-(C_1 - C_4 -alkyl)-sulfonium-, C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl-ammonium- und Di-(C_1 - C_2 -alkyl)-benzyl-ammonium-Salze dieser Verbindungen.

10 4. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß

Q^1 für O (Sauerstoff) steht,

15 Q^2 für O (Sauerstoff) steht,

R^1 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,

20 R^2 für Fluor, Chlor, Brom oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,

25 R^3 für Wasserstoff, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylamino,

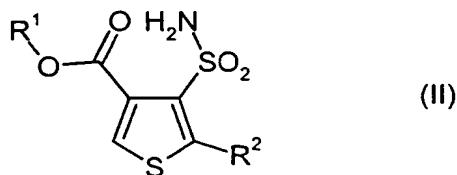
5 Ethylamino, n- oder i-Propylamino, für Propenyloxy, Propinyloxy, Propenylthio, Propinylthio, Propenylamino oder Propinylamino, für Dimethylamino oder Diethylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopropyloxy, Cyclopropylmethyl oder Cyclopropylmethoxy steht, und

10 15 R⁴ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Ethenyl, Propenyl oder Propinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, für Methylamino, oder für Cyclopropyl steht,

20 15 sowie die Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C₁-C₄-Alkyl-ammonium-, Di-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tetra-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-sulfonium-, C₅- oder C₆-Cycloalkyl-ammonium- und Di-(C₁-C₂-alkyl)-benzyl-ammonium-Salze dieser Verbindungen.

25 5. Verfahren zum Herstellen von Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß

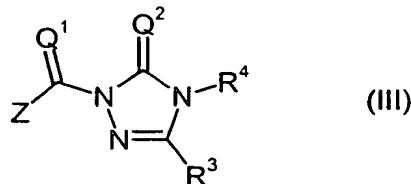
(a) substituierte Thiophen-3-sulfonamide der allgemeinen Formel (II)



in welcher

R¹ und R² die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben,

mit substituierten Triazolin(thi)onen der allgemeinen Formel (III)



in welcher

5

Q^1 , Q^2 , R^3 und R^4 die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben und

Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,

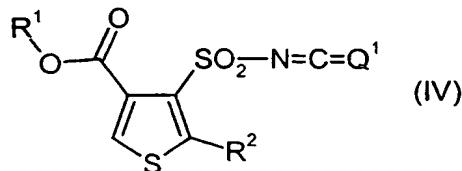
10

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt werden,

oder daß

15

(b) substituierte Thien-3-yl-sulfonyl-iso(thio)cyanate der allgemeinen Formel (IV)



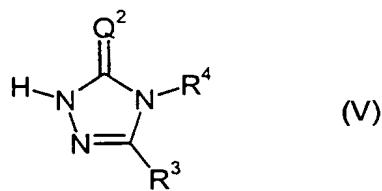
20

in welcher

Q^1 , R^1 und R^2 die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben,

25

mit Triazolin(thi)onen der allgemeinen Formel (V)



in welcher

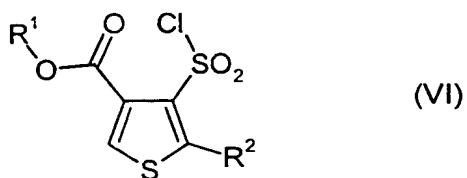
5 Q^2 , R^4 und R^5 die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung
haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt werden,

10

oder daß

(c) substituierte Thiophen-3-sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI)



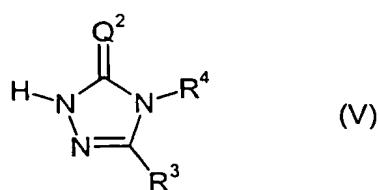
15

in welcher

R^1 und R^2 die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben,

20

mit Triazolin(thi)onen der allgemeinen Formel (V)



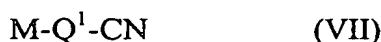
- 56 -

in welcher

Q², R⁴ und R⁵ die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben,

5

und Metall(thio)cyanaten der allgemeinen Formel (VII)



10

in welcher

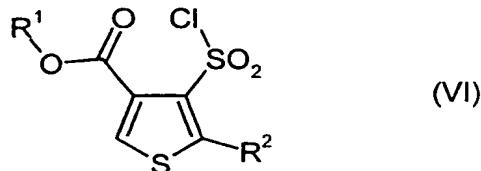
Q¹ die die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung hat,

15 gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt werden,

oder daß

(d) substituierte Thiophen-3-sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI)

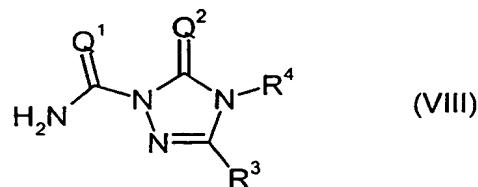
20



in welcher

25 R¹ und R² die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben,

mit Triazolin(thi)on-(thio)carboxamiden der allgemeinen Formel (VIII)



in welcher

Q^1, Q^2, R^3 und R^4 die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben.

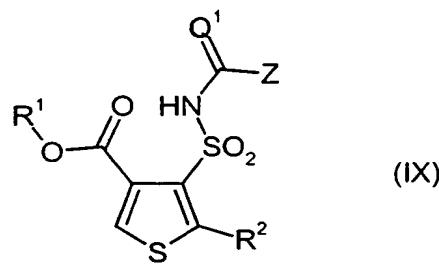
5

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt werden,

10

oder daß

(e) substituierte Thien-3-yl-sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (IX)



15

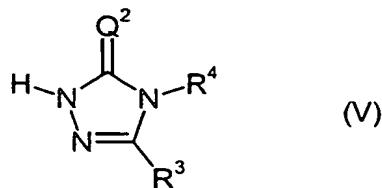
in welcher

Q^1 , R^1 und R^2 die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben und

20

Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,

mit Triazolin(thi)onen der allgemeinen Formel (V)



in welcher

Q^2 , R^4 und R^5 die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung

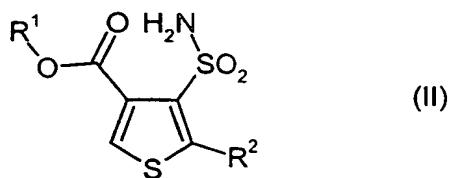
haben.

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt werden.

10 und gegebenenfalls die nach den Verfahren (a), (b), (c), (d) oder (e) erhaltenen Verbindungen der Formel (I) nach üblichem Methoden in Salze überführt werden.

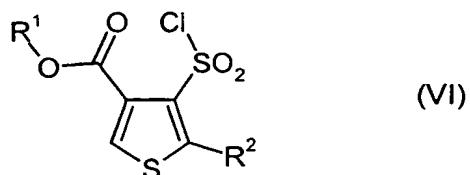
6. Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

15



in welcher R¹ und R² die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angebene Bedeutung haben, ausgenommen jedoch die Verbindung 4-Methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid

7. Verbindungen der allgemeinen Formel (VI)



5

in welcher R¹ und R² die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angebene Bedeutung haben, ausgenommen jedoch die Verbindung 4-Methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonsäurechlorid.

10 8. Verfahren zum Bekämpfen von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 auf unerwünschte Pflanzen und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

15 9. Verwendung von mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zum Bekämpfen von unerwünschten Pflanzen.

20 10. Herbizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 und üblichen Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/EP 00/06276

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D409/12 A01N43/653 // (C07D409/12, 333:00, 249:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| Y | EP 0 482 349 A (BASF AG) 29 April 1992 (1992-04-29) abstract; claims --- | 1-5,8-10 |
| Y | WO 97 03980 A (BAYER AG ;MUELLER KLAUS HELMUT (DE); KIRSTEN ROLF (DE); KLUTH JOAC) 6 February 1997 (1997-02-06) abstract; claims --- | 1-5,8-10 |
| Y | WO 98 24787 A (DREWES MARK WILHELM ;GESING ERNST RUDOLF F (DE); KLUTH JOACHIM (DE) 11 June 1998 (1998-06-11) cited in the application abstract; claims --- | 1-5,8-10 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 October 2000

Date of mailing of the international search report

25/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Frelon, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte lational Application No

PCT/EP 00/06276

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| Y | WO 97 16449 A (BAYER AG ;MUELLER KLAUS HELMUT (DE); DREWES MARK WILHELM (DE); FIN) 9 May 1997 (1997-05-09) cited in the application abstract; claims --- | 1-5,8-10 |
| Y | EP 0 341 489 A (BAYER AG) 15 November 1989 (1989-11-15) cited in the application abstract; claims --- | 1-5,8-10 |
| Y | WO 98 07721 A (DREWES MARK WILHELM ;GESING ERNST RUDOLF F (DE); SANTEL HANS JOACH) 26 February 1998 (1998-02-26) examples 9-11,17 --- | 1-5,8-10 |
| Y | EP 0 534 266 A (BAYER AG) 31 March 1993 (1993-03-31) cited in the application abstract; claims ----- | 1-5,8-10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06276

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|--|------------------|
| EP 0482349 | A 29-04-1992 | DE 4029753 A | | 26-03-1992 |
| | | CA 2051537 A | | 21-03-1992 |
| | | JP 4247072 A | | 03-09-1992 |
| | | US 5252540 A | | 12-10-1993 |
| WO 9703980 | A 06-02-1997 | DE 19525974 A | | 23-01-1997 |
| | | AU 6518896 A | | 18-02-1997 |
| | | CA 2227012 A | | 06-02-1997 |
| | | CN 1195347 A | | 07-10-1998 |
| | | EP 0840734 A | | 13-05-1998 |
| | | JP 11509219 T | | 17-08-1999 |
| WO 9824787 | A 11-06-1998 | DE 19650196 A | | 10-06-1998 |
| | | AU 5555698 A | | 29-06-1998 |
| | | BR 9714378 A | | 21-03-2000 |
| | | CN 1239960 A | | 29-12-1999 |
| | | EP 0942908 A | | 22-09-1999 |
| WO 9716449 | A 09-05-1997 | DE 19540737 A | | 07-05-1997 |
| | | AU 7490996 A | | 22-05-1997 |
| | | BR 9611129 A | | 30-03-1999 |
| | | EP 0859774 A | | 26-08-1998 |
| | | HU 9802995 A | | 29-03-1999 |
| | | JP 11515018 T | | 21-12-1999 |
| | | PL 327978 A | | 04-01-1999 |
| EP 0341489 | A 15-11-1989 | DE 3815765 A | | 23-11-1989 |
| | | BR 8902132 A | | 02-01-1990 |
| | | DE 58909390 D | | 28-09-1995 |
| | | JP 2011579 A | | 16-01-1990 |
| | | JP 2744064 B | | 28-04-1998 |
| | | KR 9711282 B | | 09-07-1997 |
| | | US 5405970 A | | 11-04-1995 |
| | | US 5532378 A | | 02-07-1996 |
| | | US 5057144 A | | 15-10-1991 |
| | | US 5085684 A | | 04-02-1992 |
| | | US 5625074 A | | 29-04-1997 |
| | | US 5652372 A | | 29-07-1997 |
| | | US 5631380 A | | 20-05-1997 |
| | | US 5094683 A | | 10-03-1992 |
| | | US 5750718 A | | 12-05-1998 |
| | | US 5149356 A | | 22-09-1992 |
| | | US 5241074 A | | 31-08-1993 |
| | | US 5276162 A | | 04-01-1994 |
| WO 9807721 | A 26-02-1998 | DE 19632945 A | | 19-02-1998 |
| | | AU 713652 B | | 09-12-1999 |
| | | AU 4116897 A | | 06-03-1998 |
| | | CN 1234034 A | | 03-11-1999 |
| | | EP 0923578 A | | 23-06-1999 |
| EP 0534266 | A 31-03-1993 | DE 4131842 A | | 01-04-1993 |
| | | BR 9203729 A | | 20-04-1993 |
| | | CA 2078811 A | | 26-03-1993 |
| | | DE 59208541 D | | 03-07-1997 |
| | | ES 2102433 T | | 01-08-1997 |
| | | JP 5213907 A | | 24-08-1993 |
| | | MX 9205316 A | | 01-04-1993 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/EP 00/06276

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| EP 0534266 A | | US 5488028 A | 30-01-1996 |
| | | US 5554761 A | 10-09-1996 |
| | | US 5631380 A | 20-05-1997 |
| | | US 5300480 A | 05-04-1994 |

**VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

| | | |
|---|---|---|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts LEA33871-W0 | WEITERES VORGEHEN | siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5 |
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/06276 | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 04/07/2000 | (Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 15/07/1999 |
| Anmelder | | |
| BAYER AKTIENGESELLSCHAFT | | |

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprach durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechend, wurde vorgelegt.

2. Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wird der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmeldezeitpunkt kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung der internationalen Recherche nicht ein Stellungnahmen vorlegen.

6. Folgende Abbildung dient der Zeichnung ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

wie vom Anmelder vorgeschlagen

weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil die Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

k in der Abb. _____

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int'l. Jonales Aktenzeichen
PCT/EP 00/06276

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D409/12 A01N43/653 // (C07D409/12, 333:00, 249:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y | EP 0 482 349 A (BASF AG) 29. April 1992 (1992-04-29) Zusammenfassung; Ansprüche --- | 1-5,8-10 |
| Y | WO 97 03980 A (BAYER AG ;MUELLER KLAUS HELMUT (DE); KIRSTEN ROLF (DE); KLUTH JOAC) 6. Februar 1997 (1997-02-06) Zusammenfassung; Ansprüche --- | 1-5,8-10 |
| Y | WO 98 24787 A (DREWES MARK WILHELM ;GESING ERNST RUDOLF F (DE); KLUTH JOACHIM (DE) 11. Juni 1998 (1998-06-11) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche --- | 1-5,8-10 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"8" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

19. Oktober 2000

25/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Frelon, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intr nationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/06276

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie ^a | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|--|--------------------|
| Y | WO 97 16449 A (BAYER AG ;MUELLER KLAUS HELMUT (DE); DREWES MARK WILHELM (DE); FIN) 9. Mai 1997 (1997-05-09) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche --- | 1-5,8-10 |
| Y | EP 0 341 489 A (BAYER AG) 15. November 1989 (1989-11-15) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche --- | 1-5,8-10 |
| Y | WO 98 07721 A (DREWES MARK WILHELM ;GESING ERNST RUDOLF F (DE); SANTEL HANS JOACH) 26. Februar 1998 (1998-02-26) Beispiele 9-11,17 --- | 1-5,8-10 |
| Y | EP 0 534 266 A (BAYER AG) 31. März 1993 (1993-03-31) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche ----- | 1-5,8-10 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

| |
|------------------------------|
| Internationales Aktenzeichen |
| PCT/EP 00/06276 |

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|----------------------------|--|---|--|--|
| EP 0482349 | A | 29-04-1992 | | DE 4029753 A CA 2051537 A JP 4247072 A US 5252540 A | | 26-03-1992 21-03-1992 03-09-1992 12-10-1993 |
| WO 9703980 | A | 06-02-1997 | | DE 19525974 A AU 6518896 A CA 2227012 A CN 1195347 A EP 0840734 A JP 11509219 T | | 23-01-1997 18-02-1997 06-02-1997 07-10-1998 13-05-1998 17-08-1999 |
| WO 9824787 | A | 11-06-1998 | | DE 19650196 A AU 5555698 A BR 9714378 A CN 1239960 A EP 0942908 A | | 10-06-1998 29-06-1998 21-03-2000 29-12-1999 22-09-1999 |
| WO 9716449 | A | 09-05-1997 | | DE 19540737 A AU 7490996 A BR 9611129 A EP 0859774 A HU 9802995 A JP 11515018 T PL 327978 A | | 07-05-1997 22-05-1997 30-03-1999 26-08-1998 29-03-1999 21-12-1999 04-01-1999 |
| EP 0341489 | A | 15-11-1989 | | DE 3815765 A BR 8902132 A DE 58909390 D JP 2011579 A JP 2744064 B KR 9711282 B US 5405970 A US 5532378 A US 5057144 A US 5085684 A US 5625074 A US 5652372 A US 5631380 A US 5094683 A US 5750718 A US 5149356 A US 5241074 A US 5276162 A | | 23-11-1989 02-01-1990 28-09-1995 16-01-1990 28-04-1998 09-07-1997 11-04-1995 02-07-1996 15-10-1991 04-02-1992 29-04-1997 29-07-1997 20-05-1997 10-03-1992 12-05-1998 22-09-1992 31-08-1993 04-01-1994 |
| WO 9807721 | A | 26-02-1998 | | DE 19632945 A AU 713652 B AU 4116897 A CN 1234034 A EP 0923578 A | | 19-02-1998 09-12-1999 06-03-1998 03-11-1999 23-06-1999 |
| EP 0534266 | A | 31-03-1993 | | DE 4131842 A BR 9203729 A CA 2078811 A DE 59208541 D ES 2102433 T JP 5213907 A MX 9205316 A | | 01-04-1993 20-04-1993 26-03-1993 03-07-1997 01-08-1997 24-08-1993 01-04-1993 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06276

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|----------------------------|--------------------------------|-----------|----------------------------|
| EP 0534266 A | | US | 5488028 A | 30-01-1996 |
| | | US | 5554761 A | 10-09-1996 |
| | | US | 5631380 A | 20-05-1997 |
| | | US | 5300480 A | 05-04-1994 |